

## Nouveaux systèmes conjugués à états redox multiples

J.-M. Raimundo, S. Akoudad, H. Brisset et J. Roncali\*

*Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, UMR 6501 du CNRS,  
Université d'Angers, 2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France*

---

\* Correspondance et tirés-à-part.

### RÉSUMÉ

De nouveaux systèmes conjugués linéaires basés sur l'association de donneurs thiophéniques et du tétracyanoindane préparé à partir de l'indan-1,3-dione ont été synthétisés. Les données optiques et électrochimiques révèlent un fort pouvoir accepteur d'électrons ainsi qu'un faible écart HOMO-LUMO.

**Mots-clés** : thiophène, systèmes  $\pi$ -conjugués, accepteurs d'électrons.

### ABSTRACT

New linear  $\pi$ -conjugated systems based on the association of thiophene-based donors and an acceptor group derived from indan-1,3-dione have been synthesized. Electrochemical and optical data are consistent with a small HOMO-LUMO gap and strong electron-acceptor properties.

**Key words** : thiophene,  $\pi$ -conjugated systems, electron-acceptor.

### INTRODUCTION

La synthèse de systèmes conjugués linéaires à faible écart HOMO-LUMO ( $\Delta E$ ) fait l'objet d'une intense activité de recherche dans la perspective d'aboutir à des matériaux présentant des propriétés semi-conductrices voire conductrices intrinsèques et potentiellement utilisables pour la réalisation de composants électroniques ou optoélectroniques.

Dans ce contexte, il a déjà été montré que la combinaison de motifs donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons au sein d'un même système conjugué permet d'aboutir à

une réduction significative de  $\Delta E$  [1]. Nous décrivons ici la synthèse de nouveaux systèmes conjugués D-A (**1-3**) résultants de l'association de groupes donneurs dérivés du thiophène et d'un groupement accepteur dérivé de l'indan-1,3-dione.

## RÉSULTATS

Le 1,3-bis-dicyanométhylène indane (**7**) a été synthétisé à partir de l'indan-1,3-dione (**8**) selon la méthode décrite par Bello et coll. [2]. Les différents précurseurs thiophéniques **4a-6a** ont été préparés selon des procédures connues [3-5]. Après diformylation conduisant aux dicarbaldéhydes **4b-6b**, une condensation de Knoevenagel avec le composé **7** fournit les molécules cibles **1-3**.

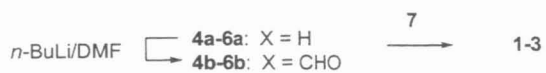
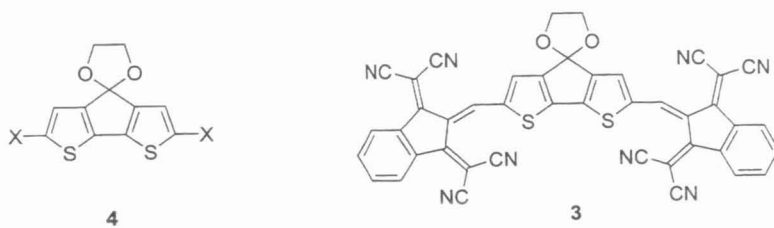
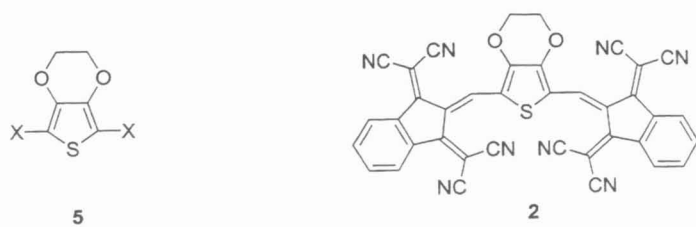
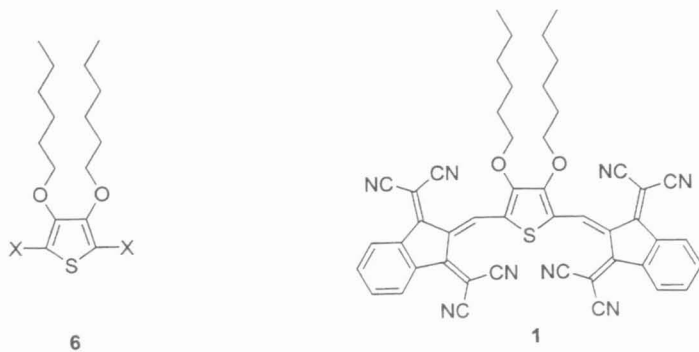
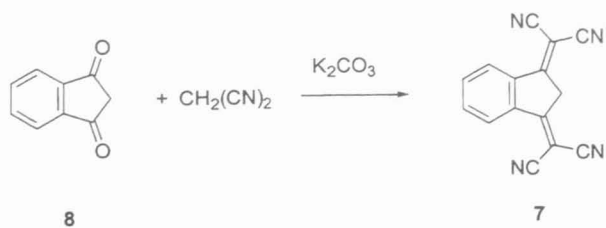
Les principales données de spectroscopie UV-visible et de voltampérométrie cyclique des composés **1-3** sont réunies dans le tableau I.

TABLEAU I : Caractéristiques UV-vis. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et électrochimiques ( $10^{-4}$  M dans 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{MeCN}$ , électrodes de platine, réf. ECS,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) des composés **1-3**.

Composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	$E_{\text{pr}1}$ (V)	$E_{\text{pr}2}$ (V)
<b>1</b>	561	1,79	0,12	-1,24
<b>2</b>	620	1,70	nd	nd
<b>3</b>	674	1,56	0,03	-1,24

Comme le montrent les données de spectroscopie électronique, le maximum d'absorption subit un déplacement bathochrome tandis que l'écart HOMO-LUMO diminue lorsqu'on passe de **1** à **3**.

Le voltampérogramme cyclique du composé **1** présente une vague d'oxydation irréversible vers 1,60 V et deux vagues de réduction biélectronique à + 0,12 V et



-1,24 V. Dans le cas de **3** la vague d'oxydation à haut potentiel devient plus réversible tandis que les potentiels des deux étapes de réduction sont assez voisins de ceux de **1** (+ 0,03 et -1,24 V) (Figure 1).

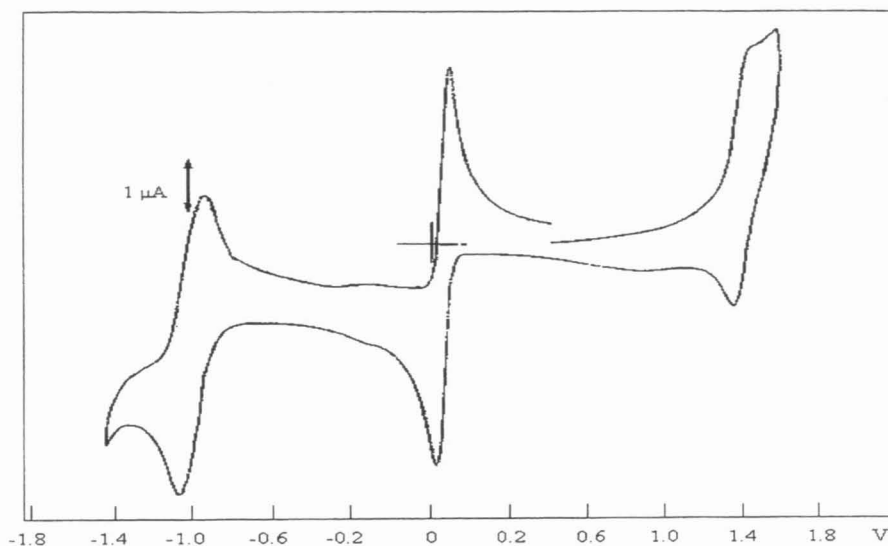


Figure 1 : Voltampérogramme cyclique de **3**,  $10^{-4}$  M dans 0,1 M  $Bu_4NPF_6$  / MeCN électrodes de platine, réf. ECS,  $v = 100$  mV  $s^{-1}$ .

Comme le montrent les données optiques et électrochimiques, ces nouveaux systèmes présentent à la fois un faible écart HOMO-LUMO ainsi qu'une forte affinité électronique. La comparaison de ces résultats avec les potentiels de réduction du TCNQ (+0,22 et -0,36 V) montre que ces nouveaux composés sont susceptibles d'être de bons accepteurs pour la préparation de complexes de transfert de charge.

## RÉFÉRENCES

- 1 Roncali J. (1997) *Chem. Rev.*, 97, 173.
- 2 Bello K.A., Cheng L., Griffiths J. (1987) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 815.
- 3 Bryce M.R., Chissel A., Smith N.R.M., Parker D. (1988) *Synth. Met.*, 26, 153.
- 4 Jonas F., Heywang G. (1994) *Electrochim. Acta.*, 39, 1345.
- 5 Brisset H., Thobie-Gautier C., Gorgues A., Jubault M., Roncali J. (1994) *Chem. Commun.*, 1305.